

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-36008

(43)公開日 平成7年(1995)2月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 02 F 1/13	102	9315-2K		
	500	9225-2K		
	1/1333	9017-2K		
G 03 C 1/725	503	9413-2H		

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全13頁)

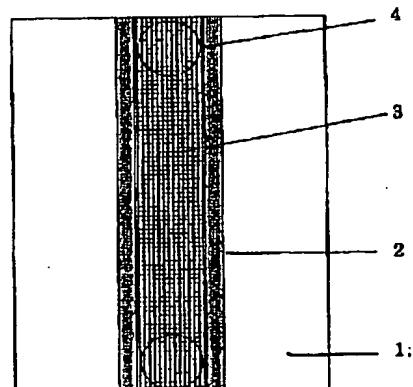
(21)出願番号	特願平5-202109	(71)出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂三丁目3番5号
(22)出願日	平成5年(1993)7月23日	(72)発明者	森川 尚 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72)発明者	明石 量磁郎 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74)代理人	弁理士 渡部 剛

(54)【発明の名称】光変調素子

(57)【要約】

【目的】高密度、高感度、かつ安定性に優れ、しかも簡単な構成を有する光-光変調素子用の材料を提供する。この光変調素子材料を使用して、書き込まれたメモリーは非破壊的に読み出すことができる。

【構成】光変調素子材料は、フォトクロミック化合物を一成分として含有する側鎖型高分子液晶をねじり配向処理した高分子液晶膜からなり、フォトクロミック化合物が吸収を持たない波長域の光をフォトクロミック化合物の光異性化に伴い生じた高分子液晶膜の変化によって変調する。高分子液晶膜は、側鎖に共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶となるか、または側鎖型高分子液晶にフォトクロミック化合物が分散されたものから構成される。さらに低分子液晶が含有されていてもよい。



1

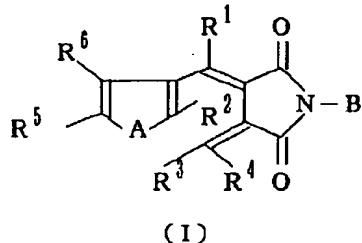
【特許請求の範囲】

【請求項1】 フォトクロミック化合物を一成分として含有する側鎖型高分子液晶をねじり配向処理した高分子液晶膜からなることを特徴とする光変調素子。

【請求項2】 フォトクロミック化合物を一成分として含有する側鎖型高分子液晶が、共有結合したフォトクロミック成分を側鎖に有するものである請求項1記載の光変調素子。

【請求項3】 高分子液晶膜が、共有結合したフォトクロミック成分を側鎖に有する側鎖型高分子液晶および低分子液晶の少なくとも2成分からなる請求項1記載の光変調素子。
10

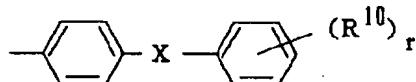
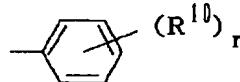
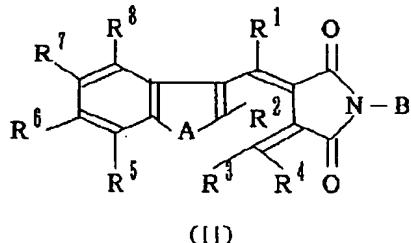
*



〔式中、R¹～R⁶は、同一または異なるものであって、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10のアルキル基を表わし、Aは酸素原子、硫黄原子または-N-R⁹（ただし、R⁹は水素原子、炭素数1～10のア

ルキル基または置換されていてもよいフェニル基を表わす。）を表わし、Bは炭素数1～30のアルキル基または下記式(III)または(IV)で示される基

【化1】



（ただし、Xは単結合、-O-、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-N=N-、-CH=N-または-N=CH-を表わし、R¹⁰は炭素数1～30のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはシアノ基を表し、rは1～5の整数を表わす）を表わす。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な光変調素子に関し、さらに詳しくは、フォトクロミック化合物を用いた、安定で高密度な光演算素子或いは光メモリー等に応用可能な光変調素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、光変調素子としては、電気光学効果、磁気光学効果、音響光学効果等を利用したもののが知られている。電気光学効果では電界の印加による屈折率変化を利用して、磁気光学効果では磁界により偏波面が回転することを利用して。また、音響光学効果では、例えば、導波路上に形成されたくし形電極からなるトランデューサーに高周波電圧を印加し、入力信号の周波数に応じた表面弹性波を生じさせ、導波光と表面弹性波と

の相互作用により導波光の偏光角が変化することを利用している。上記のように、従来の光変調素子では、電界或いは磁界を印加することによって光変調を行っているため、高精細化、高速化に限界があった。そこで光を用いて光変調を行うことができる素子について研究がなされている。従来光を用いて光変調を行う素子としては、

(1) 光導電素子と液晶素子を組み合わせた光変調素子、(2) 強誘電性液晶とフォトクロミック化合物の混合物を用いた光変調素子（第17回液晶討論会講演予稿集：第246頁）(3) フォトクロミック化合物の遷移モーメントを一定方向に配向した光異性化に伴うフォトクロミック化合物の複屈折変化を利用した光変調素子（特開平2-190827号公報）等が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記した(1)および(2)の場合は、本質的に電気光学効果を利用したものであり、消費電力が問題になる。そして(1)の場合は、光導電素子と液晶素子を積層するため工程が繁雑であり、また(2)の場合は、構造は簡単であるが、強誘

40

50

電性液晶の双安定状態を利用するため2値の変調しか行えなっかったり、或いは作動温度域が狭い等の問題点がある。また(3)の場合は、光異性化に伴う複屈折変化が小さいため、充分なコントラストが得られないという問題点がある。本発明の目的は、従来の技術における上記の問題点を解決することを目的とするものであって、その目的は、高密度、高感度で安定性に優れた簡単な構成の光-光変調素子を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、ねじり(ツイスト)配向処理された側鎖型高分子液晶中において、フォトクロミック反応によって誘起される高分子液晶媒体の変化によりフォトクロミック化合物の吸収を持たない波長領域の光が変調されることを見出し、本発明を完成するに至った。

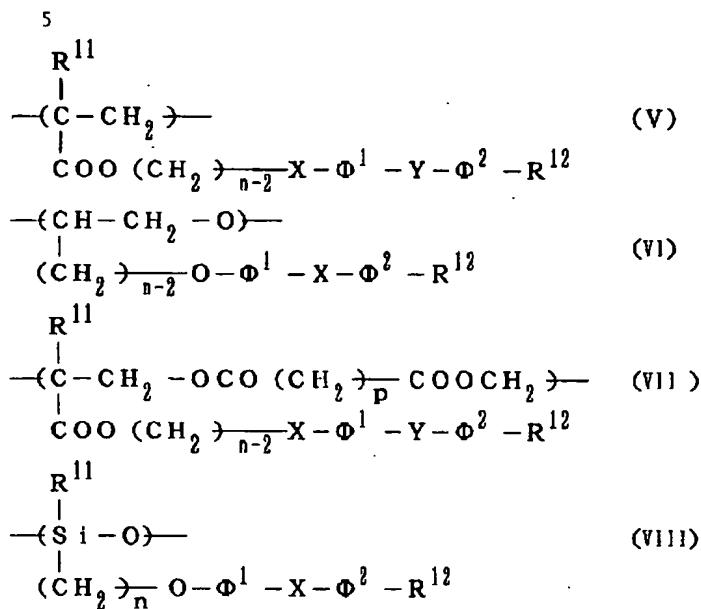
【0005】本発明の光変調素子は、フォトクロミック化合物を一成分として含有する側鎖型高分子液晶をねじり配向処理した高分子液晶膜からなり、フォトクロミック化合物が吸収を持たない波長域の光をフォトクロミック化合物の光異性化に伴い生じた高分子液晶膜の変化によって変調するためのものである。

【0006】本発明において、上記高分子液晶膜には、フォトクロミック反応によって誘起される屈折率異方性の変化の増大、応答速度の高速化あるいは作動温度範囲を拡大する目的で、低分子液晶を混合することができる。ここで述べる低分子液晶としては、通常知られているネマチック液晶であって、単一組成のもの、あるいは液晶組成物のいずれであってもよい。したがって、本発明の光変調素子の好ましいものの一つは、高分子液晶膜が、側鎖に共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶および低分子液晶の少なくとも二成分からなるものであり、また、他の一つは、高分子液晶膜が、側鎖型高分子液晶、フォトクロミック化合物および

低分子液晶の少なくとも三成分からなるものである。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光変調素子に使用される光変調材料は、少なくとも側鎖型高分子液晶とフォトクロミック化合物を必須成分として構成されるが、その構成は、(1)第1の態様においては、側鎖型高分子液晶中にフォトクロミック化合物が分散されたものが使用され、また、(2)第2の態様においては、側鎖に共有結合でフォトクロミック化合物が結合したものが使用される。

- 10 【0008】先ず、(1)の第1の態様の光変調素子の場合について説明する。ここで、側鎖型高分子液晶とは、液晶性を示すメソゲン分子を所定のアルキルスペーサを介して側鎖にペンドントに有する高分子であり、低分子液晶と同様にネマチック相、スマクチック相或いはコレステリック相等の種々液晶相を形成するものである。使用される側鎖型高分子液晶については、その構造が、Mo I. Cryst. Liq. Cryst., 167, 169 (1989) などに開示されている。例えば、誘電率異方性が正のシアノビフェニル、シアノフェニルベンゾエート、シアノビフェニルベンゾエート、シアノフェニル(4-フェニルベンゾエート)あるいは、誘電率異方性が負のメトキシビフェニル、メトキシフェニルベンゾエート、メトキシビフェニルベンゾエート、メトキシフェニル(4-フェニルベンゾエート)構造を持ち、主鎖構造がポリアクリレート系、ポリメタクリル系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリシロキサン系のもの等が一般的なものとして使用可能である。その具体的なものとしては、下記一般式(V)～(VIII)で示される単量体単位よりなるものをあげることができるが、これ等に限定されるものではない。
- 20 【0009】
【化3】

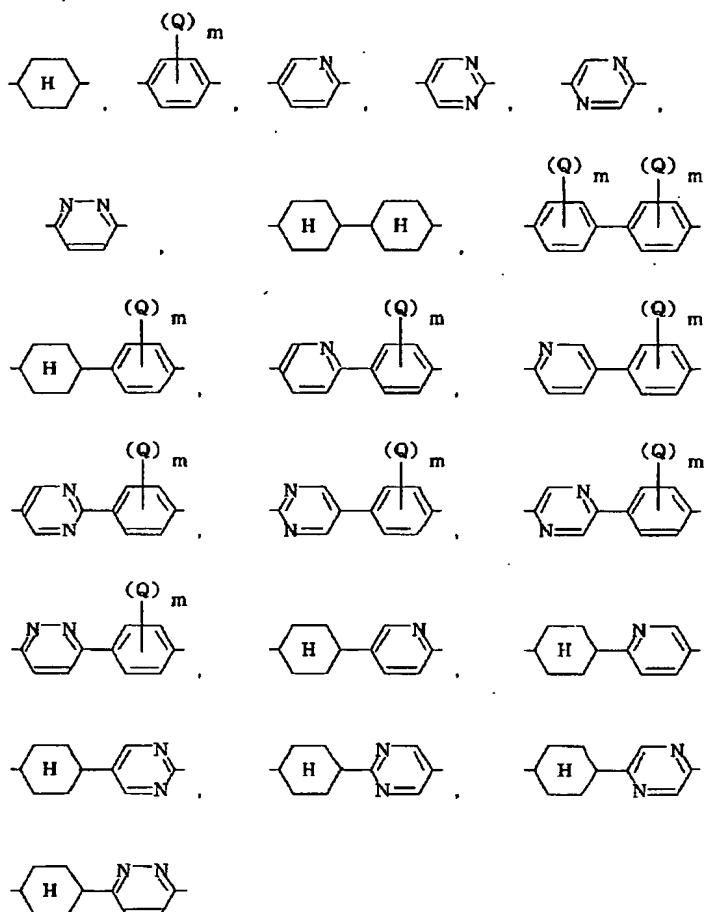


[R¹¹は、水素原子またはメチル基を表わし、XおよびYは、それぞれ単結合、-O-、-COO-、-OCO-

-、-CH=N-または-N=CH-を表わし、R¹²は、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、フロロアルキル基、フロロアルコキシ基、シアノ基、ハロ

ゲン原子または水素原子を表わし、Φ¹およびΦ²は、
20 それぞれ下記の基を表わし。
【0010】
【化4】

7



8

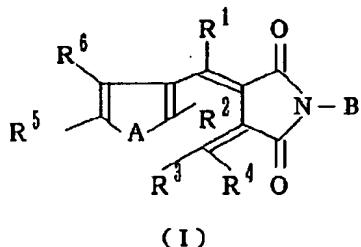
(但し、Qは、水素原子、フッ素原子、塩素原子または臭素原子を表わし、mは、0または1から4の整数を表わす。)、nは2から30の整数を表わし、pは1から20の整数を表わす。] 上記高分子液晶の分子量(重量平均分子量)としては、1000から100万の範囲が好ましく、さらに好ましくは1000から5万の範囲である。また、Tg(ガラス転移点)が50°C以下のものは、高い変調特性を示すので、好ましい。

【0011】また、上記側鎖型高分子液晶に分散されるフォトクロミック化合物としては、G. H. Brown著“Photochromism”に記載されている種々化合物があげられる。例えば、スピロビラン誘導体、*

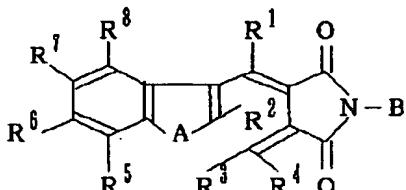
*スピロオキサン誘導体、アゾベンゼン誘導体、フルギド誘導体、ジアリールエテン誘導体、トリアリールメタン誘導体やインジゴ誘導体があげられる。特に、熱的な異性化を起こさないフォトンモードフォトクロミック化合物であるフルギド誘導体やジアリールエテン誘導体は、記録の安定性向上の上からも好ましく使用される。また、特に下記式(I)または(II)で示される熱安定性フォトクロミック化合物は、高分子液晶に対する相溶性が改善されており、ドーパントとしての効果が大きいので好ましい。

【0012】

【化5】



(I)



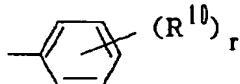
(II)

〔式中、R¹～R⁶は、同一または異なるものであって、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10のア

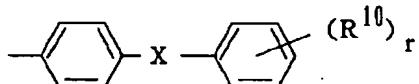
ルキル基を表わし、Aは酸素原子、硫黄原子または-N-R⁹（ただし、R⁹は水素原子、炭素数1～10のア

ルキル基または置換されていてもよいフェニル基を表わす。)を表わし、Bは炭素数1~30のアルキル基または*

*は下記式(III)または(IV)で示される基
【化6】



(III)

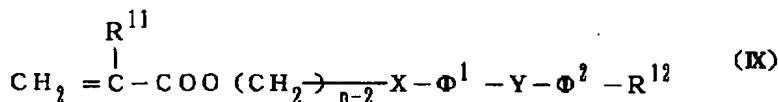


(IV)

(ただし、Xは単結合、-O-、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-N=N-、-CH=N-または-N=CH-を表わし、R¹⁰は炭素数1~30のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはシアノ基を表わし、rは1~5の整数を表わす)を表わす。)

【0013】上記の組成物中に含有されるフォトクロミック化合物の量は、目的とする諸物性によって種々変化するが、0.1~50重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは1~20重量%の範囲である。フォトクロミック化合物の量が、上記の範囲よりも少ないと、目的とする光異性化に伴う物性変化を得ることができず、また、上記の範囲よりも多いと、液晶性が著しく低下し、セルの作製が困難になる。

【0014】次に、(2)の第2の態様の光変調素子の場合について説明する。側鎖に共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶において、高分子液晶の側鎖にフォトクロミック化合物を導入する方法としては、種々の方法が可能である。その一つは、付加重合性を有する液晶モノマーとフォトクロミックモノマーとを通常のラジカル重合またはイオン重合によって共重合する方法であり、さらに他の一つは、反応性シリコーン等の反応性ポリマーに不飽和二重結合を有する液晶化※30



(R¹¹は、水素原子またはメチル基を表わし、XおよびYは、それぞれ単結合、-O-、-COO-、-OCO-、-CH=N-または-N=CH-を表わし、R¹²は、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、フロロアルキル基、フロロアルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子または水素原子を表わし、Φ¹およびΦ²は、それぞれ前記したと同様の基を表わし、nは2から30の整数を表わす。)

【0016】また、重合可能なフォトクロミックモノマ

※合物(以下、「反応性液晶化合物」という。)と二重結合を有するフォトクロミック化合物(以下、「反応性フォトクロミック化合物」という。)を付加反応させる方法である。上記共重合法において使用される液晶モノマーは、Makromol. Chem., Vol. 179, p 273 (1978)、Eur. Polym. J., Vol. 18, p 651 (1982)およびMakromol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 169, pp 167~192 (1989)等に記載されているものが使用可能であるが、例えば、ビフェニル系、フェニルベンゾエート系、シクロヘキシリベンゼン系、アゾキシベンゼン系、アゾメチル系、フェニルビリミジン系、ビフェニルベンゾエート系、シクロヘキシリビフェニル系、ターフェニル系など各液晶分子に、適当なアルキルスペーサを介してアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルが結合した構造を有するものである。その具体的なものとしては、下記一般式(IX)で示されるものがあげられるが、本発明においては、これに限定されるものではない。

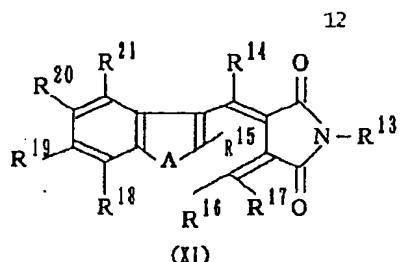
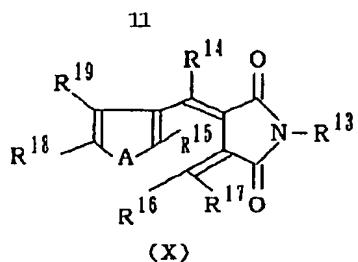
【0015】

【化7】

一としては、スピロビラン誘導体、スピロオキサン誘導体、フルギド誘導体またはジアリールエテン誘導体に、アクリル酸エステルやメタアクリル酸エステル等を結合させたものがあげられる。より具体的には、下記一般式(X)ないし一般式(XIII)で示されるものがあげられるが、本発明においては、それに限定されるものではない。

【0017】

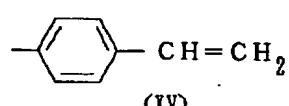
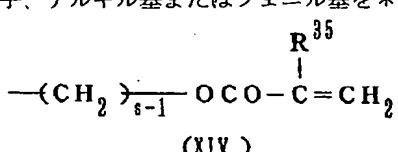
【化8】



[式中、Aは酸素原子、硫黄原子または $-NR^{22}$ （ただし、 R^{22} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはフェニル基を表わす。）、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはフェニル基を*

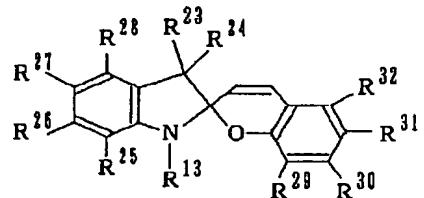
*表わし、 R^{13} は、下記式(XIV)または(XV)で示される重合性基を表わす。

【化9】

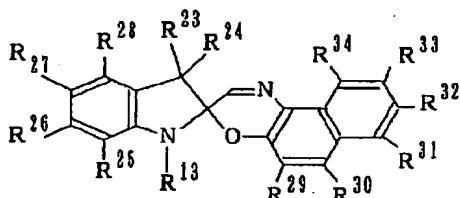


（ただし、 R^{35} は、水素原子またはメチル基を表わし、 s は1ないし30の整数を表わす。）】

※20



(XIII)



(XIV)

【0018】[式中、 R^{13} および $R^{23} \sim R^{34}$ は、次の(a)または(b)の二つの場合における基を表す。
(a) R^{13} が、上記式(XIV)または(XV)で示される重合性基を示し、 $R^{23} \sim R^{34}$ は、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基またはアルキル置換されていてもよいアミノ基を表わすか、または(b) $R^{23} \sim R^{34}$ の少なくとも1つが下記式で示される基を表わし、

$-\left(\text{CH}_2\right)_{s-1}-\text{OCO}-\text{CR}^{35}=\text{CH}_2$
（ただし、 R^{35} および s は上記と同意義を有する。） R^{13} および $R^{23} \sim R^{34}$ のそれ以外の基が、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基またはアルキル置換されていてもよいアミノ基を表わす。）】

【0019】また、反応性ポリマーへの付加反応によって合成する場合に使用可能な反応性ポリマーとしては、活性水素を有するシリコーンポリマー、例えば、ポリ水★

$\text{CH}_2=\text{CH}\left(\text{CH}_2\right)_{n-1}-\text{O}-\Phi^1-\text{X}-\Phi^2-\text{R}^{11}$ (XVI)

（式中、 R^{11} 、 Φ^1 、 Φ^2 、 X および n は、それぞれ前記と同じ意味を有する。）

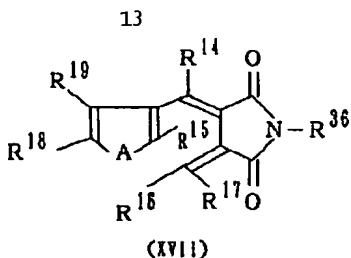
【0021】反応性フォトクロミック化合物として、下

30★素化メチルシロキサンが代表的なものとしてあげられる。このような活性水素を有するシリコーンポリマーは、ヘキサクロロ白金(IV)酸6水和物等のプラチナ触媒の存在下、不飽和二重結合を有する化合物と付加反応することが知られており、側鎖型高分子液晶の合成方法として、Makromol. Chem., Rapid Commun., 3, p 557 (1982) 等に開示されている。ここで使用可能な反応性液晶化合物および反応性フォトクロミック化合物としては、前記した付加重合に使用される各液晶分子やフォトクロミック化合物と同様な構造を有し、アクリル酸エステル基やメタクリル酸エ斯特基に代わり、不飽和二重結合基を導入したもののがあげられる。その具体的な例を下記に示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

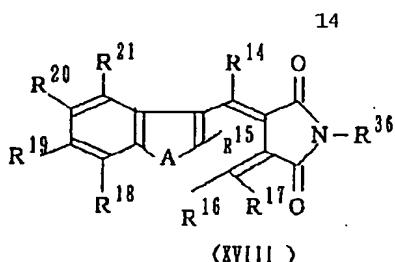
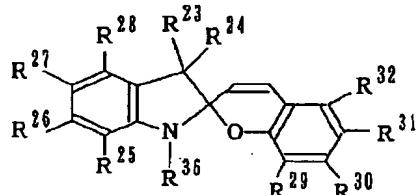
【0020】反応性液晶化合物として、下記式(XVI)で示されるものが例示できる。

記式(XVII)～(XX)で示されるものが例示できる。

【化11】

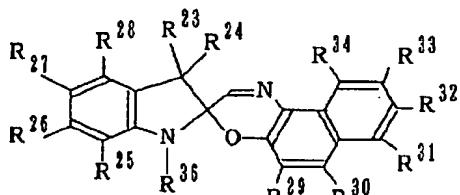


[式中、R¹⁶は、-(CH₂)_{t-1}-CH=CH₂（ただし、t=1～30）を表わし、AおよびR¹⁴～R²¹は*



*上記と同意義を有する。】

【化12】



[式中、R²³～R³⁴およびR³⁶は、次の(a)または(b)の二つの場合における基を表す。(a) R³⁶が、-(CH₂)_{t-1}-CH=CH₂（ただし、t=1～30）を表わし、R²³～R³⁴は、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基またはアルキル置換されていてもよいアミノ基を表わすか、または(b) R²³～R³⁴の少なくとも1つが-(CH₂)_{t-1}-CH=CH₂（ただし、t=1～30）を表わし、R²³～R³⁴およびR³⁶のそれ以外の基が、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基またはアルキル置換されていてもよいアミノ基を表わす。】

【0022】上記のような高分子側鎖にフォトクロミック化合物を導入する方法においても、導入されるフォトクロミック成分の量は、前記(1)の態様の分散系の場合と同様な値で含有させる。すなわち、モノマー単位で0.1～50重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは、1～20重量%の範囲となるように調整される。フォトクロミック成分の割合が、0.1重量%よりも低くなると、目的とする光異性化に伴う物性変化を得ることができず、また、50重量%よりも高くなると、液晶性が著しく低下してセルの作製が困難になる。

【0023】また、上記高分子液晶の分子量（重量平均分子量）は、一般に1000～100万の範囲から選択され、より好ましくは1000～5万の範囲である。また、T_g（ガラス転移点）が50℃以下のものは、高い変調効率を示すので好ましい。

【0024】本発明の光変調素子においては、高分子液晶化合物およびフォトクロミック化合物を必須の構成要素とするが、前記のように応答速度の高速化或いは作動温度範囲を拡大する目的で低分子液晶を混合しても構わない。その混合量は、フォトクロミック成分を含有する

側鎖型高分子液晶、または側鎖型高分子液晶とフォトクロミック化合物との混合物に対して、1～80重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは5～40重量%の範囲である。低分子液晶の含有量が1重量%よりも少ないと、低分子液晶を混合した効果が殆ど現われず、また80重量%よりも多いと、膜を形成することができなくなる。また、耐久性等の向上を目的としてヒンダードアミンやヒンダードフェノールに代表される酸化防止剤などの各種耐候安定剤を添加してもよい。これらの耐候安定剤の添加量は、共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶と低分子液晶、または側鎖型高分子液晶とフォトクロミック化合物および低分子液晶の合計重量に対して、0.01～5重量%の範囲が好ましい。

【0025】次に、本発明の光変調素子材料の配向処理について説明する。本発明における光変調素子材料は、低分子液晶を含む場合における配向処理と同様な方法が適用可能である。すなわち、PVAやポリイミド等の薄膜を施してラビング処理した公知の配向膜を用いる方法が適用可能である。その場合、側鎖型高分子液晶の配向は、側鎖型高分子液晶が液晶相を示す温度範囲でアニール処理したり、溶融点まで加熱した後に徐冷することによって、効果的に達成される。

【0026】本発明においては、側鎖型高分子液晶をねじり配向させることを特徴としている。ねじり配向とは、図1に示すように、高分子液晶膜の表面の配向方向が互いに法線を軸として、ねじれた関係にあることを意味する。このとき高分子液晶膜内部の配向ベクトルの方向は、一方の配向方向からもう一方の配向方向へとなだらかに変化する。ねじれ角は30°～150°の範囲が好ましく、さらに好ましくは60°～120°の範囲である。

【0027】次に、本発明の光変調素子の構成およびその作製方法について説明する。本発明の光変調素子は、少なくとも二枚の基板間に、上記ねじり配向させた高分子液晶膜を挟持した構造のものが好ましい。勿論、これら高分子液晶膜と基板との間に配向膜を設けてもよく、一方の基板上に光反射層を設けてよい。さらに、最表面の反射を防止するための反射防止膜や入射するレーザー光の効率を向上させる干渉層を設けてもよい。これら高分子液晶膜の厚みは、0.1μm～50μmの範囲が好ましく、特に好ましくは1μm～20μmの範囲である。また、配向膜を設ける場合、その膜厚は、0.001μm～10μmの範囲が好ましい。ここで使用可能な基板材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートやオレフィン系樹脂等があげられる。特に、透過光による読み出しを行う透過型の層構成を有するものにおいては、基板材料は透明であることが好ましい。

【0028】次に、代表的な光変調素子およびその作製方法を説明する。まず、基板上にスピンドルコート法、バーコート法やドクターブレード法などによって、配向膜材料を含む溶液を塗布、乾燥して配向膜を形成する。この配向膜を布や紙を用いて一方向に擦ってラビング処理する。次に、上記高分子液晶膜を形成するための原料、すなわち、(1)共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶および所望によって添加される低分子液晶、または(2)側鎖型高分子液晶とフォトクロミック化合物、および所望によって添加される低分子液晶を、適当な溶媒に溶解または加熱溶融して、上記配向膜の上に塗布し、所定の膜厚の高分子液晶膜よりなる液晶層を形成する。液晶層の上に配向膜を設けた他の一枚の基板を重ね、減圧下での圧着や加熱圧着を行って、セルを作製する。その際、ガラスや樹脂の微粒子やフィルム等のスペーサーを用いて、正確な膜厚を得ることも好ましい。最後に、所定の温度に加熱してアニール処理したり、あるいは徐冷することにより、ねじり配向させる。90°ねじり配向したセルは透明であるが、偏光顕微鏡で観察するとパラレルニコル下で回転角45°ごとに暗および明状態が繰り返し現われることにより確認することができる。

【0029】次に、上記の光変調素子を用いて光変調を行う方法について説明する。光変調は、フォトクロミック成分またはフォトロミック化合物の構造Aが吸収を有する波長： λ_A の光と、構造Bが吸収を有する波長： λ_B の光によって行われ、構造AおよびBが吸収を有しない波長： λ_C の直線偏光を変調する。すなわち、この直線偏光がセルを透過またはセルで反射された後、検光子を透過する光の強度が変調される。本発明の光変調素子の光変調方法およびその構成について、透過型の場合を中心として説明する。本発明の光変調素子は、偏光面が直行あるいは平行になるように配置された一対の偏光板の

間に配置することによって光変調を行うことができる。その場合ねじり配向した高分子液晶膜表面の配向方向が偏光板の偏光面と30°～60°の範囲、より好ましくは45°の角度で配置されることによって、良好な光変調が行われる。変調光の光源として偏光したレーザーを用いる場合は、検光子だけでよい。その場合も、素子表面での高分子液晶の配向方向がレーザー偏光面と30°～60°の範囲、より好ましくは45°の角度で配置することによって、良好な光変調が行われる。透過型の他に、反射型の読み出しも可能であり、この場合は、セル面の片側に偏光板および検光子の両方を、その偏光面が直行あるいは平行になるように配置する以外は、透過型と同様に実行すればよい。

【0030】本発明の光変調の原理は定かではないが、以下のように想定される。光変調材料としてフォトクロミック化合物を少なくとも1種類以上含んだ側鎖型高分子液晶をねじり配向して用いた場合、波長 λ_A の光を照射した部分はフォトクロミック化合物の光異性化に伴い配向状態が変化し、透過率の最大または最小を示す波長が変化する。初期状態を透過率が最大となるように膜厚を設定した場合は、波長 λ_A の光照射を行った部分の透過率が減少し、一方、初期状態を透過率が最小となるよう膜厚を設定した場合は、波長 λ_A の光照射を行った部分の透過率が増加するため、波長 λ_C の光の透過率を変調でき、中間調表現も可能になる。また、波長 λ_B の光照射を行うことにより、初期状態に戻すことができる。この説明の中では、初期状態が透過率最大或いは最小の場合を例にとって説明したが、光異性化前後で透過光の変化が観測されれば、初期状態はこれに限定されるものではない。本発明の光変調素子は、光だけを用いて光変調が可能であり、光演算素子、光メモリー等に応用可能なものである。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例1

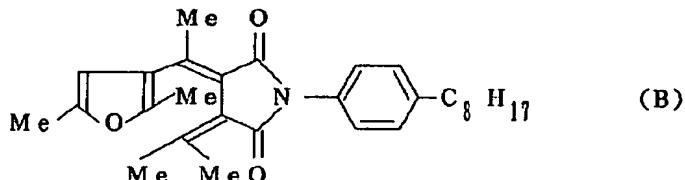
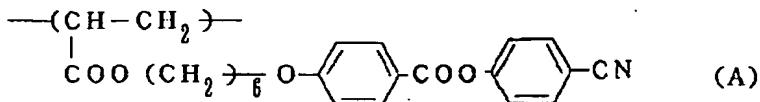
側鎖型高分子液晶として、下記構造式(A)で示された単量体単位よりなるものを使用した。この高分子液晶の重量平均分子量は約6000であり、液晶相を示す温度範囲は20.1～98.8°Cであった。セルの作製は次のようにして行った。先ず2枚のガラス基板上に8重量%PVA水溶液をスピンドルコートして綿でラビング処理し、次に片方のガラス基板上に、上記側鎖型高分子液晶に下記構造式(B)で示されるフルギドを5重量%加えた混合物の40重量%テトラヒドロフラン(THF)溶液を、バーコーターにより塗布した。乾燥した後、20μmの樹脂スペーサーを散布し、もう一方のガラス基板をラビング方向が互いに垂直になるように重ね120°Cまで昇温し圧着した。セルは、圧着後90°Cで1時間アニール処理してねじり配向させた。セルの構成を図2に示す。

17

す。図中、1は透明基板、2はPVAラビング膜、3はねじり角90°にねじり配向させた高分子液晶、4はスベーサーである。

* [0032]
【化13】

*



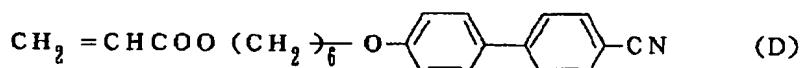
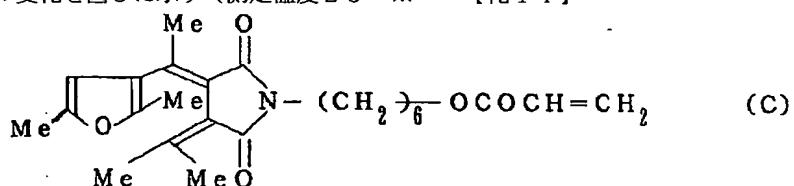
(式中、Meはメチル基を表わす。)このように作製したセルは透明であり、良好な配向を示しており、偏光顕微鏡で観察するとバラレルニコル下で回転角45°ごとに暗および明状態が繰り返し出現した。このセルは、紫外線照射によりフォトクロミズムを示した。図3に紫外線照射前後の吸収スペクトル変化を示すが、紫外線(λ = 365 nm)の照射によりλ = 520 nmに最大吸収を示し、吸収端は630 nmであった。図4に示すように、上記のセル5を、バラレルニコル下でラビング方向を偏光面と45°の角度で偏光板6および7の間に設置した。セルに垂直に光を入射させた場合の紫外線照射前後の透過スペクトル変化を図5に示す(測定温度25

※℃)。フルギドの吸収に関係しない630 nmから830 nmの波長領域に最大5%程度の透過光の変化が発現した。この変化は可逆的であり、白色光の照射により初期化できたが、光λC(780 nm)の照射によって変化は起らなかった。また、繰り返し安定性にも優れていた。

20 [0033] 実施例2

下記構造式(C)で示される重合性フルギド化合物0.1 gと、構造式(D)で示される液晶单モノマー1.9 gをTHFを溶媒とし、アゾイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤として使用して共重合させた。

【化14】



(式中、Meはメチル基を表わす。)メタノールを用いて再沈澱精製を行い、高分子液晶1.8 gを淡黄色の固体として得た。その組成は、MNR分析の結果、仕込み時の組成とほぼ同じであることが確認された。この高分子液晶の重量平均分子量は、約6000であり、液晶相を示す温度範囲は、17~96.5°Cであった。この高分子液晶を用い、実施例1と同様な方法でセルを作製した。圧着後90°Cで1時間アニーリング処理してねじり角90°にねじり配向させた。セルは紫外線照射によりλ = 520 nmに最大吸収を示し、吸収端は630 nmであった。バラレルニコル下における透過スペクトルの変化は、フルギドの吸収に関係なしに630 nmから830 nmの波長領域に最大3%程度発現した。この変化は可逆的であり、白色光の照射により初期化できたが、

光λC(780 nm)の照射によって変化は起らなかった。

【0034】 実施例3

40 側鎖型高分子液晶として、上記構造式(A)で示されるものを使用した。この側鎖型高分子液晶の重量平均分子量は約2万であり、液晶相を示す温度範囲は35°C~122°Cであった。この側鎖型高分子液晶に、上記構造式(B)で示されるフルギドを7重量%、およびネマチック液晶(E44、メルク社製)を10重量%加えた混合物の40重量%THF溶液を、バーコーターにより塗布し、乾燥した後、実施例1と同様にしてセルを作製した。圧着後、セルは90°Cで1時間アニール処理してねじり角90°にねじり配向させた。作製されたセルは紫外線照射によりλ = 520 nmに最大吸収を示し、吸収

50

19

端は630 nmであった。バラレルニコル下における透過スペクトルの変化は、フルギドの吸収に関係なしに630 nmから830 nmの波長領域に最大7%程度発現した。この変化は可逆的であり、白色光の照射により初期化できたが、光入C(780 nm)の照射によって変化は起こらなかった。

【0035】実施例4

実施例2と同様に、構造式(C)で示される重合性フルギド化合物と構造式(D)で示される液晶モノマーを溶媒量、開始剤量を50 mgに変化させて共重合を行った、得られた高分子液晶の重量平均分子量は約2万であり、液晶相を示す温度範囲は33°C~106°Cであった。この側鎖型高分子液晶に対して20重量%になるようにネマチック液晶(E44、メルク社製)を10重量%加えた混合物の40重量%T HF溶液を、バーコーターにより塗布した。乾燥した後、実施例1と同様にしてセルを作製した。圧着後、セルは90°Cで1時間アニュール処理してねじり角90°にねじり配向させた。作製されたセルは紫外線照射によりλ=520 nmに最大吸収を示し、吸収端は630 nmであった。バラレルニコル下における透過スペクトルの変化は、フルギドの吸収に関係なしに630 nmから830 nmの波長領域に最大5%程度発現した。この変化は可逆的であり、白色光の照射により初期化できたが、光入C(780 nm)の照射によって変化は起こらなかった。

【0036】

【発明の効果】本発明の光変調素子は、上記のように、*

20

*少なくともフォトクロミック成分またはフォトクロミック化合物を含有するねじり配向した側鎖型高分子液晶膜を有するから、フォトクロミック化合物が吸収を持たない波長域の光を変調して、透過光スペクトルを可逆的に変化させることができる。また、本発明の光変調素子は、高感度であり、耐久性、安定性に優れ、非破壊的読み出しが可能であり、かつ広い温度範囲で大きな変調効果を生じる。したがって、本発明の光変調素子は、光-光変調やフォントモードの高密度記録が可能であり、光演算素子、光センサー、光ディスク、光メモリカード等に応用可能な有用なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】高分子液晶膜のねじり配向を説明する説明図である。

【図2】本発明の光変調素子の模式的断面図である。

【図3】実施例1の光変調素子について、紫外線照射を行なった場合の照射前後の透過光スペクトルを示すグラフである。

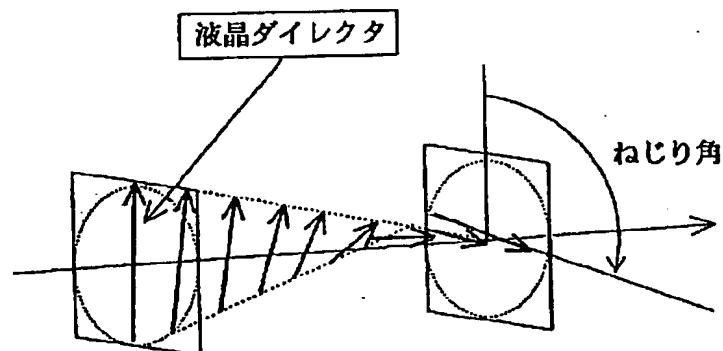
【図4】光変調素子の光学系の概略図である。

【図5】実施例1の光変調素子について、バラレルニコル下でラビング方向を偏光面と45°の角度で設置した場合における紫外線照射前後の透過光スペクトルである。

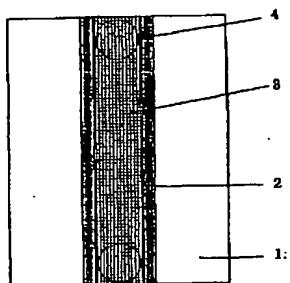
【符号の説明】

1…透明基板、2…PVAラビング膜、3…ねじり配向させた高分子液晶、4…スペーサー、5…セル、6および7…偏光板。

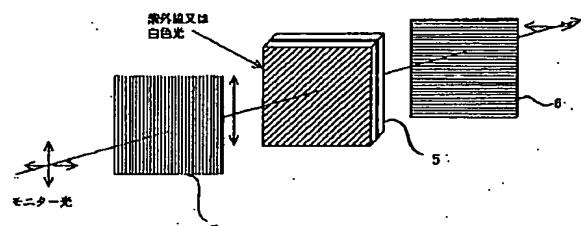
【図1】



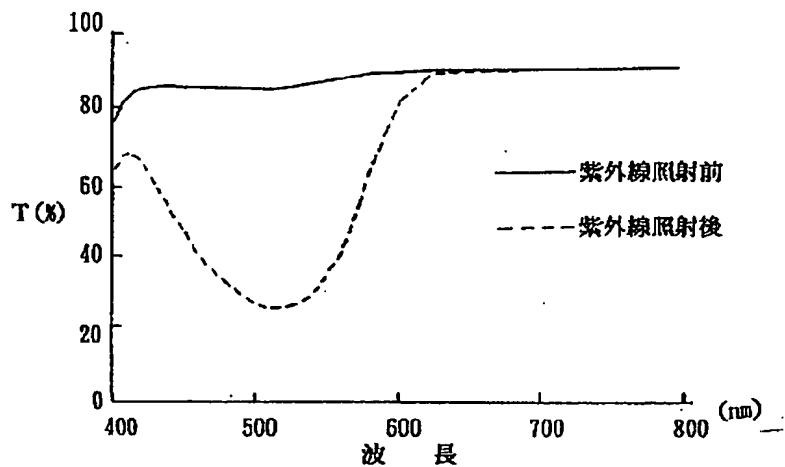
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

